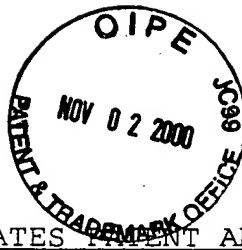


HIR-115



PATENT

Handwritten notes: #2, 9-0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Masato KARAIWA

Serial No: 09/649,092

Group: 1773

Filed: August 28, 2000

For: THERMOPLASTIC ELASTOMER LAMINATED MATERIAL

November 2, 2000

The Hon. Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 USC §119

Sir:

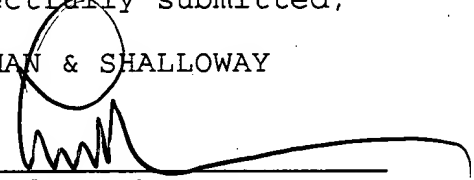
Applicants are enclosing herewith the following  
certified priority document for use in claiming priority of the  
same under the provisions of 35 USC §119(a)(d):

Japanese Application No. 11-249957  
filed September 3, 1999.

Applicants hereby claim priority of the above.

Respectfully submitted,

SHERMAN & SHALLOWAY

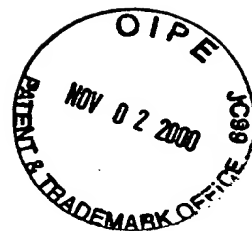
  
Leonard W. Sherman  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 19,636

SHERMAN & SHALLOWAY  
P.O. Box 788  
Alexandria, Virginia 22313  
(703) 549-2282

RECEIVED  
NOV - 6 2000  
TECHNOLOGY CENTER 500

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月 3日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第249957号

出 願 人

Applicant (s):

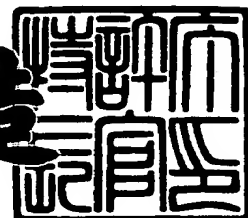
三井化学株式会社

RECEIVED  
NOV-6 2000  
TECHNOLOGY CENTER 1700

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064085

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02026-364

【提出日】 平成11年 9月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 25/00

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー積層体

【請求項の数】 1

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 唐岩 正人

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100091096

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

    【識別番号】 100096183

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石井 貞次

【選任した代理人】

    【識別番号】 100101904

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 島村 直己

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 015244

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711689

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）からなる表層に、油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）を積層した積層体において、前記熱可塑性エラストマー（A）中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合（a）及び前記熱可塑性エラストマー（B）中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合（b）が以下の要件：

割合（a） $\geq 0.8 \times$  割合（b）、

割合（a） $= 5 \sim 200$  重量％、

割合（b） $= 5 \sim 200$  重量％

を満たし、かつ、前記熱可塑性エラストマー（A）中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合（a'）及び前記熱可塑性エラストマー（B）中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合（b'）が以下の要件：

割合（a'） $\geq$  割合（b'）、

割合（a'） $= 5 \sim 200$  重量％、

割合（b'） $= 5 \sim 200$  重量％

を満たすことを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを積層してなる積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リサイクル性等の面からポリ塩化ビニルの使用を廃止する動きがある。ポリ塩化ビニルの代替品としては熱可塑性エラストマーが最有力候補と考えられている。

【0 0 0 3】

しかしながら、熱可塑性エラストマーはポリ塩化ビニルに比較して、光沢がない、耐傷付き性がない等の問題点があり、これを解決するために、ポリオレフィン樹脂やオルガノポリシロキサン等をブレンドすることで光沢、耐傷付き性を付与することが試みられている。その際、オルガノポリシロキサンは熱可塑性エラストマーに対して高価であるため、必要な表層だけをオルガノポリシロキサンをブレンドした材料で構成し、下層は従来の熱可塑性エラストマーからなる構成が考えられる。

【0 0 0 4】

このような構成を、例えば自動車のルーフモールやウィンドモールに適用する場合、以下の制限が発生する。ルーフモールは自動車の屋根に、ウィンドモールは窓ガラス部に使用されるが、これらの場所は、自動車の実使用において太陽光線にさらされ、それらの部材の表面温度は高温になる。従って、これらの部材には、例えば 8 0℃、4 0 0 時間のもとでも、その外観や表面の滑りには変化のないことが要求される。

しかしながら、これらの積層体においては 8 0℃、4 0 0 時間の試験後、表面にベタが発生し表面の滑りが失われ、かつ外観の変化が見られることがあった。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱可塑性エラストマー積層体において、高温にさらされてもその表面に変化のない、ベタの発生しない積層体を提供することを技術課題とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明の積層体は、油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）からなる表層に、油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）を積層した積層体において、前記熱可塑性エラストマー（A）中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合（a）及び前記熱可塑性エラストマー（B）中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合（b）が以下の要件：

割合（a） $\geq$  0. 8  $\times$  割合（b）、

割合 (a) = 5 ~ 200 重量%、

割合 (b) = 5 ~ 200 重量%

を満たし、かつ、前記熱可塑性エラストマー (A) 中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合 (a') 及び前記熱可塑性エラストマー (B) 中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合 (b') が以下の要件:

割合 (a')  $\geq$  割合 (b')、

割合 (a') = 5 ~ 200 重量%、

割合 (b') = 5 ~ 200 重量%

を満たすことを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の積層体において、表層は、油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー (A) からなり、必要に応じてオルガノポリシロキサン等のブレンドにより表面の耐傷付き性を向上させることも可能である。また、本発明の積層体の下層は、油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー (B) からなる。

【0008】

本発明の積層体は、例えば、表層材料と下層材料を、押出機を2台使用して、それぞれの材料の融点以上の熱をかけて溶融させ、共押出し2層積層体を作成することにより製造することができる。また、これらの材料を融点以上の熱をかけ、2色射出成形して、積層体を作成することも可能である。

【0009】

本発明の積層体において、表層を形成するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー (A) 及び下層を形成するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー (B) は、少なくとも、ポリオレフィン樹脂と、エチレン、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを主体とするオレフィン系ゴムと、油性軟化剤とから構成される。

## 【0010】

前記のポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）及び下層を形成するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）は、好ましくは、ポリオレフィン樹脂 10～60 重量部（X）と、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（又はこれにポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体等の他のゴムを加えたゴム成分）（Y）30～70 重量部と、油性軟化剤（Z）5～50 重量部〔（X）、（Y）及び（Z）の合計は100重量部である。〕とを架橋剤の存在下に動的に熱処理することにより製造することができる。

## 【0011】

ポリオレフィン樹脂（X）

本発明に用いるポリオレフィン樹脂（X）の原料オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等が挙げられる。これらのオレフィンは、単独で、又は2種以上混合して用いられる。重合様式はランダム型でもブロック型でもよい。

## 【0012】

これらのポリオレフィン樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよいが、表層を形成するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）に用いるポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレン（プロピレンホモポリマー）を主体とすることが好ましい。

本発明に用いるポリオレフィン樹脂のMFR（230℃、荷重2.16kg）は、通常0.1～50g/10分、好ましくは1～30g/10分である。

## 【0013】

本発明においては、ポリオレフィン樹脂（X）は、ポリオレフィン樹脂（X）、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Y）及び油性軟化剤（Z）の合計量100重量部に対して、通常10～60重量部の割合で用いられる。

## 【0014】



エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y)

本発明に用いるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y) は、メタロセン系触媒、チタン系非メタロセン系触媒、バナジウム触媒等の適当な触媒の存在下に、エチレンと、炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られる。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y) としては、直鎖状又は長鎖分岐型のいずれの分子構造を有するものでもよい。

## 【0015】

前記炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、及びこれらの組合わせが挙げられる。

## 【0016】

これらのうち、直鎖状のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを構成する  $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数 4~10 の  $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特に 1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が好ましく用いられる。また、長鎖分岐型のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを構成する  $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数 3~10 の  $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が好ましく用いられる。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを構成する非共役ポリエンとしては、脂肪族ポリエン、脂環族ポリエン、芳香族ポリエン等が挙げられる。

## 【0017】

前記脂肪族ポリエンとしては、具体的には、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 4-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-エチル-1, 4-ヘプタジエン、5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、5-エチル-1, 5-ヘプタジエン、3-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4, 4-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 4-オクタジエン、4-エチル-1, 4-オクタジエン、5-エチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 5-オクタジエン、5-エチル-1, 5-オクタジエン、6-エチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 4-ノナジエン、4-エチル-1, 4-ノナジエン、5-エチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 5-ノナジエン、5-エチル-1, 5-ノナジエン、6-エチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、7-エチル-1, 7-ノナジエン、5-メチル-1, 4-デカジエン、5-エチル-1, 4-デカジエン、5-メチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 5-デカジエン、5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、

7-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 7-デカジエン、7-エチル-1, 7-デカジエン、8-エチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチル-1, 8-デカジエン、8-エチル-1, 8-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、9-メチル-1, 8-ウンデカジエン等が挙げられる。

【0018】

前記脂環族ポリエンとしては、具体的には、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン（例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン）、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1, 5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタン等が挙げられる。

【0019】

また、前記芳香族ポリエンとしては、具体的には、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼン等が挙げられる。

これらのうちでも炭素数が7以上である非共役ポリエンが好ましく、例えば、7-メチル-1, 6-オクタジエン等のメチルオクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等が好ましく用いられる。これらの非共役ポリエンは、単独で、あるいは2種以上組合わせて用いることができる。

【0020】

本発明で好ましく用いられる直鎖状のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(Y)（以下「共重合体ゴム(Y)」という。）は、下記のような特性を有している。

(1) エチレン/ $\alpha$ -オレフィン成分比

共重合体ゴム (Y) は、(a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン (以下、単に「 $\alpha$ -オレフィン」と称することもある。) から導かれる単位とを、40/60 ~ 95/5、好ましくは 40/60 ~ 90/10、更に好ましくは 50/50 ~ 85/15 [(a) / (b)] のモル比で含有している。

このようなエチレン成分/ $\alpha$ -オレフィン成分比のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、低温柔軟性及び耐熱性のいずれにも優れている。

#### 【0021】

##### (2) ヨウ素価

共重合体ゴム (Y) の非共役ポリエン成分量の一指標であるヨウ素価は、1 ~ 50、好ましくは 1 ~ 30 である。

##### (3) 極限粘度 [ $\eta$ ]

共重合体ゴム (Y) の 135℃ のデカリン中で測定される極限粘度 [ $\eta$ ] は、0.1 ~ 1.0 dl/g、好ましくは 1.5 ~ 7 dl/g である。

#### 【0022】

前記のような直鎖状又は長鎖分岐型の共重合体ゴム (Y) は、メタロセン系触媒、チタン系非メタロセン系触媒、バナジウム触媒等の適当な触媒の存在下に、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより製造される。

#### 【0023】

メタロセン系触媒としては、例えば特開平 9-12790 号公報、特開平 9-137001 号公報に記載されたものが挙げられる。

共重合体ゴム (Y) を製造するための触媒は、メタロセン系触媒に限定されるものではなく、その他のメタロセン系触媒、バナジウム触媒等の第 5 族遷移金属化合物系触媒、チタン系非メタロセン系触媒等を用いてもよい。

#### 【0024】

バナジウム触媒としては、例えば特開昭 64-54010 号公報に記載の触媒、具体的には  $\text{VOCl}_2$  ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )、 $\text{VOCl}_3$  が挙げられ、これらと、ジ

アルキルアルミニウムハライド（例えば、ジエチルアルミニウムクロリド）等の有機アルミニウム化合物と併用してもよい。チタン系非メタロセン系触媒としては、例えば特開平 2 - 8 4 4 0 4 号公報に記載の触媒が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

エチレンと、炭素数 3 ~ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとの共重合は、通常 4 0 ~ 2 0 0 °C、好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 °C、特に好ましくは 6 0 ~ 1 2 0 °C で、大気圧 ~ 1 0 0 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは大気圧 ~ 5 0 kg/cm<sup>2</sup>、特に好ましくは大気圧 ~ 3 0 kg/cm<sup>2</sup> の条件下で行うことができる。

この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行うことが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができるが、連続式で行うことが好ましい。更に、重合を反応条件を変えて 2 段以上に分けて行うこともできる。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y) は、前述したような方法により得られるが、この共重合体ゴム (Y) の分子量は、重合温度等の重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

## 【 0 0 2 7 】

前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y) の中でも、特にエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムは、耐熱性、引張特性及び弾性の点で優れた熱可塑性エラストマーを与えるので好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y) としては、ムーニー粘度 ML 1+4 (1 0 0 °C)（非油展状態）が約 5 0 ~ 2 5 0 の共重合体ゴムが一般に用いられる。

本発明に用いる熱可塑性エラストマーには、ゴム成分 (Y) として、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに加えて、ポリイソブチレン、

ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体等の他のゴムを配合することができる。

#### 【0029】

本発明においては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（又はこれにポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体等の他のゴムを加えたゴム成分）（Y）は、ポリオレフィン樹脂（X）、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Y）及び油性軟化剤（Z）の合計量100重量部に対して、通常30～70重量部、好ましくは40～60重量部の割合で用いられる。ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体等の他のゴムの配合量は、ポリオレフィン樹脂（X）、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Y）及び油性軟化剤（Z）の合計量100重量部に対して、好ましくは20重量部以下である。

#### 【0030】

##### 油性軟化剤（Z）

ここで油性軟化剤とは、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム、又はポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体等の他のゴムに相溶し、その粘度を低下させる効果を有するものをいい、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ（ファクチス）；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸；ナフテン酸；パイン油、ロジン又はその誘導体；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油等を挙げることができる。

本発明においては、油性軟化剤（Z）は、ポリオレフィン樹脂（X）、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Y）及び油性軟化剤（Z）の合計量100重量部に対して、通常5～50重量部の割合で用いられる。

## 【 0 0 3 1 】

その他の成分

本発明に用いる熱可塑性エラストマーには、ポリオレフィン樹脂（X）、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Y）及び油性軟化剤（Z）の他に、必要に応じてオルガノポリシロキサン、スリップ剤、前記油性軟化剤以外の軟化剤及び／又は無機充填剤を含めることができる。

## 【 0 0 3 2 】

オルガノポリシロキサンとしては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等、及びエポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、アルコール変性、フッ素変性、アルキルアラルキルポリエーテル変性、エポキシポリエーテル変性あるいはポリエーテル変性等の変性ポリシロキサン等の単独又は2種以上を混合したものが挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

スリップ剤としては、例えば脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、グリセリン、ワックス等が挙げられる。

前記油性軟化剤以外の軟化剤としては、例えば、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸塩；テルペン樹脂、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質等を挙げることができる。

## 【 0 0 3 4 】

無機充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等が挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

更に、本発明に用いる熱可塑性エラストマー中に、従来公知の耐熱安定剤、老

化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、金属セッケン、ワックス等の滑剤などを、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

本発明に用いる熱可塑性エラストマーは、前述したポリオレフィン樹脂 (X) と、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y) と、油性軟化剤 (Z) と、必要に応じて配合されるオルガノポリシロキサン、スリップ剤、前記油性軟化剤以外の軟化剤及び／又は無機充填剤等との混合物を、架橋剤、好ましくは、下記のような有機過酸化物の存在下に、動的に熱処理して架橋することによって得られる。ここで、「動的に熱処理する」とは、溶融状態で混練することをいう。

#### 【0036】

また、本発明において、熱可塑性エラストマーの調製に際しては、以上のようにして動的に熱処理したものに、更に、ポリオレフィン樹脂 (X) 及び／又は油性軟化剤 (Z) を混合してもよい。

本発明で用いられる有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1,1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。

#### 【0037】

このような有機過酸化物は、被処理物全体、即ちポリオレフィン樹脂 (X)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y)、油性軟化剤 (Z) 及び、必要に応じて配合される、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム等の他のゴムの合計量 100 重量部に対して、通常 0.05～1 重量部、好ましくは 0.1～0.5 重量部となるような量で用いられ



る。

【0038】

また、架橋剤としては、フェノール樹脂を用いることもできる。この場合、フェノール樹脂の使用量は、被処理物全体、即ちポリオレフィン樹脂（X）、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Y）、油性軟化剤（Z）及び、必要に応じて配合される、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム等の他のゴムの合計量 100 重量部に対して、通常 1～20 重量部、好ましくは 2～15 重量部、更に好ましくは 3～12 重量部である。

【0039】

本発明においては、前記有機過酸化物による架橋処理に際し、イオウ、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0040】

また、有機過酸化物の分解を促進するために、トリエチルアミン、トリブチルアミン、2,4,6-トリ（ジメチルアミノ）フェノール等の三級アミンや、アルミニウム、コバルト、バナジウム、銅、カルシウム、ジルコニウム、マンガン、マグネシウム、鉛、水銀等のナフテン酸塩等の分解促進剤を用いてもよい。

【0041】

本発明における動的な熱処理は、2軸押出機を用いて行うことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

なお、本発明において、熱可塑性エラストマーが架橋されたとは、下記の方法で測定したゲル含量が好ましくは 20 重量%以上、特に好ましくは 45 重量%以上の範囲内にある場合をいう。

## 【0042】

ゲル含量の測定法：

熱可塑性エラストマー組成物の試料を100mg採取し、これを0.5mm×0.5mm×0.5mmの細片に裁断した試料を、密閉容器中にて30mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬した後、試料を濾紙上に取出し、室温で72時間以上、恒量となるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外の全てのシクロヘキサン不溶性成分（繊維状フィラー、充填剤、顔料等）の重量、及びシクロヘキサン浸漬前の試料中の結晶性ポリオレフィン樹脂（A）の重量を減じた値を、「補正された最終重量（Y）」とする。

一方、試料中のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（Y）の重量を、「補正された初期重量（X）」とする。

ここに、ゲル含量は、次の式で求められる。

## 【0043】

## 【数1】

ゲル含量 [重量%]

$$= [\text{補正された最終重量 (Y)} / \text{補正された初期重量 (X)}] \times 100$$

## 【0044】

熱可塑性エラストマー（A）の製造方法

熱可塑性エラストマー（A）の好ましい製造方法について説明する。動的熱処理により部分架橋を行い、熱可塑性エラストマーを得る。動的熱処理による部分架橋は、被処理物100重量部に対して、通常0.05～1.0重量部、好ましくは0.1～0.5重量部の有機過酸化物等を加え、各種混練装置を用い、使用された有機過酸化物の半減期が1分未満になるような温度、例えば150～280℃、好ましくは約170～240℃で、約1～20分間、好ましくは約2～10分間程度、溶融条件下で混練させることにより行われる。

## 【0045】

熱可塑性エラストマー（A）は、押出における表層を外観よく形成するためには、そのMFR（230℃、荷重2.16kg）は通常0.1～100、好ましくは1～50である。

熱可塑性エラストマー (A) は、射出成形において表層を外観よく形成するためには、その MFR (230℃、荷重 2.16 kg) は通常 0.1~100、好ましくは 1~50 である。

【0046】

#### 熱可塑性エラストマー (B) の製造方法

熱可塑性エラストマー (B) の好ましい製造方法について説明する。動的熱処理により部分架橋を行い、熱可塑性エラストマーを得る。動的熱処理による部分架橋は、被処理物 100 重量部に対して、通常 0.05~1.0 重量部、好ましくは 0.1~0.5 重量部の有機過酸化物等を加え、各種混練装置を用い、使用された有機過酸化物の半減期が 1 分未満になるような温度、例えば 150~280℃、好ましくは約 170~240℃で、約 1~20 分間、好ましくは約 2~10 分間程度、溶融条件下で混練させることにより行われる。

【0047】

熱可塑性エラストマー (B) は、押出成形が可能であるためには、その MFR (230℃、荷重 10 kg) は通常 5~100、好ましくは 10~50 である。

熱可塑性エラストマー (B) は、射出成形が可能であるためには、その MFR (230℃、荷重 2.16 kg) は通常 0.1~100、好ましくは 1~50 である。

【0048】

本発明の積層体は、表層におけるベタの発生を防止するため、熱可塑性エラストマー (A) 中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合 (a) 及び熱可塑性エラストマー (B) 中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合 (b) が以下の要件：  
割合 (a)  $\geq 0.8 \times$  割合 (b)、  
割合 (a) = 5~200 重量%、  
割合 (b) = 5~200 重量%

を満たし、かつ、前記熱可塑性エラストマー (A) 中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合 (a') 及び前記熱可塑性エラストマー (B) 中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合 (b') が以下の要件：

割合 (a')  $\geq$  割合 (b')、

割合 (a') = 5 ~ 200 重量%、

割合 (b') = 5 ~ 200 重量%

を満たすことが必要である。前記割合 (a)、割合 (b)、割合 (a') 及び割合 (b') は、いずれも 5 ~ 150 重量部の範囲内であることが好ましい。

#### 【0049】

前記非晶成分とは、熱可塑性エラストマー (A) 又は熱可塑性エラストマー (B) 中のゴム成分であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (Y) 及び油性軟化剤 (Z) の総量を、更にポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体等のペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム状物質を配合した場合には、これらの使用量を加えた総量をいう。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を何ら制限するものではない。なお、以下において、配合単位は特に断らない限り重量単位である。

また、実施例及び比較例で行った物性の測定方法は、下記のとおりである。

#### 【0051】

##### (ベタ試験)

80℃のオープン中に400時間放置後、表層のベタの発生の有無を観察した。

##### (製造例1) 熱可塑性エラストマー (a) の製造

以下のようにして、熱可塑性エラストマー (a) (以下「TPO-a」という。) を製造した。

#### 【0052】

エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン/プロピレン (モル比) = 4/1、ヨウ素価 13、135℃のデカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  3.3 dl/g、ムーニー粘度 ML 1+4 (100℃) (非油展状態) 150] (以下「EPDM」という。) 48 重量部、石油系軟化

剤（出光興産（株）製パラフィン系プロセスオイル：商品名ダイアナプロセス P W - 3 8 0）3 2 重量部及びプロピレンホモポリマー（MFR 1 0（g / 1 0 分））2 0 重量部をバンバリーミキサーに投入し 1 8 0℃で 7 分間混練した後、オープンロールを通してシート状にし、シートカッターで切断して角ペレットを得た。次いで、この角ペレットに有機過酸化物〔2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジー（tert - ブチルペルオキシ）ヘキサン〕0. 2 7 重量部及びジビニルベンゼン（DVB）0. 4 重量部を加えてヘンシェルミキサー中で充分混合した後、2 軸押出機にフィードして以下の条件で動的熱処理を行い、熱可塑性エラストマー（a）ペレットを得た。

【0 0 5 3】

（製造例 2）熱可塑性エラストマー（b）の製造

EPDM、石油系軟化剤及びプロピレンホモポリマーの使用量を表 1 に示す量に変えた以外は、製造例 1 と同様にして、熱可塑性エラストマー（b）（以下「TPO - b」という。）を製造した。

【0 0 5 4】

（製造例 3）熱可塑性エラストマー（c）の製造

EPDM、石油系軟化剤及びプロピレンホモポリマーの使用量を表 1 に示す量に変えた以外は、製造例 1 と同様にして、熱可塑性エラストマー（c）（以下「TPO - c」という。）を製造した。

製造例 1 ～ 3 で製造した TPO - a、TPO - b 及び TPO - c の組成等を表 1 に示す。

【0 0 5 5】

【表 1】

	EPDM	軟化剤	PE	PP	総量	軟化剤濃度	
						対非黒成分	対非黒成分と PE
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\frac{\alpha + \beta + \gamma + \delta}{\gamma + \delta}$	$\frac{\beta}{\alpha + \beta}$	$\frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}$
TPO - a	48	32	0	20	100	40. 0	40. 0
TPO - b	56	24	0	20	100	30. 0	30. 0
TPO - c	64	16	0	20	100	20. 0	20. 0

【 0 0 5 6 】

(実施例 1)

T P O - a 7 0 重量%、プロピレンホモポリマー (M F R 1 0 (g / 1 0 分) ; 以下同様) 2 7 . 5 重量%及びオルガノポリシロキサン (粘度約 1 0 0 万 c S t ; 以下同様) 2 . 5 重量%からなる表層 (A) に対して、T P O - b を下層 (B) とし、ベタ試験を行った。表層 (A) にベタ発生は認められなかった。この時の表層 (A) の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は 4 0 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は 4 0 重量%、下層の T P A - b の同石油系軟化剤濃度はそれぞれ 3 0 重量%と 3 0 重量%であった。

【 0 0 5 7 】

(実施例 2)

T P O - b 7 0 重量%、プロピレンホモポリマー 2 7 . 5 重量%及びオルガノポリシロキサン 2 . 5 重量%からなる表層 (A) に対して、T P O - b を下層 (B) とし、ベタ試験を行った。表層 (A) にベタ発生は認められなかった。この時の表層 (A) の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は 3 0 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は 3 0 重量%、下層の T P A - b の同石油系軟化剤濃度はそれぞれ 3 0 重量%と 3 0 重量%であった。

【 0 0 5 8 】

(実施例 3)

T P O - b 7 0 重量%、プロピレンホモポリマー 2 7 . 5 重量%及びオルガノポリシロキサン 2 . 5 重量%からなる表層 (A) に対して、T P O - c を下層 (B) とし、ベタ試験を行った。表層 (A) にベタ発生は認められなかった。この時の表層 (A) の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は 3 0 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は 3 0 重量%、下層の T P A - c の同石油系軟化剤濃度はそれぞれ 2 0 重量%と 2 0 重量%であった。

【 0 0 5 9 】

(実施例 4)

T P O - c 7 0 重量%、プロピレンホモポリマー 2 7 . 5 重量%、オルガノポリシロキサン 2 . 5 重量%及び後添加石油系軟化剤 2 0 重量%からなる表層 (A

）に対して、T P O - b を下層（B）とし、ベタ試験を行った。表層（A）にベタ発生は認められなかった。この時の表層（A）の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は4 1 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は4 1 重量%、下層のT P A - b の同石油系軟化剤濃度はそれぞれ3 0 重量%と3 0 重量%であった。

【0 0 6 0】

（比較例 1）

T P O - b 7 0 重量%、プロピレンホモポリマー 2 7. 5 重量%及びオルガノポリシロキサン 2. 5 重量%からなる表層（A）に対して、T P O - a を下層（B）とし、ベタ試験を行った。表層（A）にベタ発生が認められた。この時の表層（A）の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は3 0 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は3 0 重量%、下層のT P A - a の同石油系軟化剤濃度はそれぞれ4 0 重量%と4 0 重量%であった。

【0 0 6 1】

（比較例 2）

T P O - b 7 0 重量%、ポリエチレン（M F R 2 0（1 9 0℃、荷重 2. 1 6 k g）） 2 7. 5 重量%及びオルガノポリシロキサン 2. 5 重量%からなる表層（A）に対して、T P O - b を下層（B）とし、ベタ試験を行った。表層（A）にベタ発生が認められた。この時の表層（A）の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は3 0 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は2 0. 1 重量%、下層のT P A - b の同石油系軟化剤濃度はそれぞれ3 0 重量%と3 0 重量%であった。

【0 0 6 2】

（比較例 3）

T P O - c 7 0 重量%、プロピレンホモポリマー 2 7. 5 重量%及びオルガノポリシロキサン 2. 5 重量%からなる表層（A）に対して、T P O - a を下層（B）とし、ベタ試験を行った。表層（A）にベタ発生が認められた。この時の表層（A）の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は2 0 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は2 0 重量%、下層のT P A - a の同石

油系軟化剤濃度はそれぞれ 4 0 重量%と 4 0 重量%であった。

【0 0 6 3】

(比較例 4)

T P O - c 7 0 重量%、プロピレンホモポリマー 2 7. 5 重量%及びオルガノポリシロキサン 2. 5 重量%からなる表層 (A) に対して、T P O - b を下層 (B) とし、ベタ試験を行った。表層 (A) にベタ発生が認められた。この時の表層 (A) の非晶成分に対する石油系軟化剤濃度は 2 0 重量%、非晶成分とポリエチレンの総量に対する石油系軟化剤濃度は 2 0 重量%、下層の T P A - b の同石油系軟化剤濃度はそれぞれ 3 0 重量%と 3 0 重量%であった。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 における各成分の使用量及び結果を表 2 に示す。

【0 0 6 4】

【表 2】

			実 施 例				比 較 例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
表層 (A)	表層 (A) 処方	TPO-a (wt%)	70							
		TPO-b (wt%)		70	70		70	70		
		TPO-c (wt%)				70			70	70
		P P (wt%)	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5		27.5	27.5
		P E (wt%)						27.5		
		オルガノポリシロキサン (wt%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		軟化剤後添加量 (wt%)				20				
	軟化剤濃度 (wt%)	非晶成分に対して	40	30	30	41	30	30	20	20
		非晶成分と P E の総量に対して	40	30	30	41	30	20.1	20	20
下層 (B)	処方		TPO-b	TPO-b	TPO-c	TPO-b	TPO-a	TPO-b	TPO-a	TPO-b
	軟化剤濃度 (wt%)	非晶成分に対して	30	30	20	30	40	30	40	30
		非晶成分と P E の総量に対して	30	30	20	30	40	30	40	30
ベタ発生の有無			なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり

【0 0 6 5】

【発明の効果】



本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、高温にさらされてもその表面が変化せず、ベタは発生しない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温にさらされてもその表面に変化のない、ベタの発生しない熱可塑性エラストマー積層体の提供。

【解決手段】 油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）からなる表層に、油性軟化剤を含有するポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）を積層した積層体において、前記熱可塑性エラストマー（A）中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合（a）及び前記熱可塑性エラストマー（B）中の非晶成分量に対する油性軟化剤の割合（b）が以下の要件：

割合（a） $\geq 0.8 \times$  割合（b）、割合（a） $= 5 \sim 200$  重量%、割合（b） $= 5 \sim 200$  重量%

を満たし、かつ、前記熱可塑性エラストマー（A）中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合（a'）及び前記熱可塑性エラストマー（B）中の非晶成分量及びポリエチレンの総量に対する油性軟化剤の割合（b'）が以下の要件：

割合（a'） $\geq$  割合（b'）、割合（a'） $= 5 \sim 200$  重量%、割合（b'） $= 5 \sim 200$  重量%

を満たすことを特徴とする積層体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社